

JP00/01600

日本国特許庁

11.04.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/1720262

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 3月18日

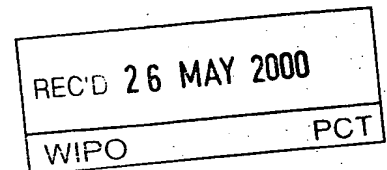
④

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第073270号

出願人
Applicant(s):

松下電工株式会社



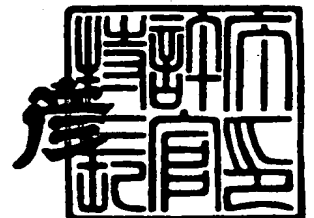
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3034906

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P01787

【提出日】 平成11年 3月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B21J 23/42

【発明の名称】 水素ガス中のCO除去用触媒

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県浦和市内谷 6-3-5-111

 【氏名】 五十嵐 哲

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区本町 2-12-14
 六郷住宅 903号

 【氏名】 東 洋和

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地松下電工株式会社内

 【氏名】 溝渕 学

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地松下電工株式会社内

 【氏名】 橋本 登

【特許出願人】

 【識別番号】 000005832

 【氏名又は名称】 松下電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087767

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西川 恵清

 【電話番号】 06-6345-7777

【選任した代理人】

【識別番号】 100085604

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 厚夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004844

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素ガス中のCO除去用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニア担体に、少なくとも白金を担持させて成ることを特徴とする水素ガス中のCO除去用触媒。

【請求項 2】 上記白金の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素ガス中のCO除去用触媒。

【請求項 3】 ジルコニア担体に上記白金の他に、レニウムを担持させて成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素ガス中のCO除去用触媒。

【請求項 4】 上記レニウムの担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素ガス中のCO除去用触媒。

【請求項 5】 ジルコニア担体に白金の他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジム、マグネシウム、モリブデン、ランタンから選ばれる少なくとも一種の金属を担持させて成ることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の水素ガス中のCO除去用触媒。

【請求項 6】 上記請求項 5 の金属の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項 5 に記載の水素ガス中のCO除去用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素リッチなガスに含まれるCOを選択的に水性ガスシフト反応によって転化除去するために用いられるCO除去用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭化水素系の気体や液体、固体、あるいはメタノール等のアルコールなど、燃

料を水蒸気と水蒸気改質反応させて得られる水素リッチな改質ガスは、燃料電池発電システムにおいて、燃料水素の供給源として利用されている。燃料電池は、使用する燃料や電解質の種類、作動温度などで分類されるが、固体高分子型燃料電池は作動温度が低く、出力密度が高く、小型軽量化や作動時間の短縮化が期待できるので、自動車、小型発電器、家庭用コジェネレーションシステム等への利用が考えられている。

【0003】

ここで、固体高分子型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸系の高分子膜をプロトン伝導性固体電解質として使用するものであり、50～100℃の温度で作動する。しかしこのように固体高分子型燃料電池は低温作動のため、水素リッチな改質ガス中に含まれる不純物によって被毒され易い。特に電極に使用されている白金はCOによって被毒され易く、改質ガス中に所定濃度以上のCOが含まれていると発電性能が低下する。

【0004】

そこで、燃料を水素リッチな改質ガスに改質する改質器の後段にCO除去装置を設け、COを選択的に水性ガスシフト反応によって転化除去して、CO濃度を1%以下に低減する必要がある。そしてこのCO除去のために用いられるCO除去用触媒として、従来から一般にCu-Zn系触媒が使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしCu-Zn系触媒は活性が低いため、COを1%以下に低減させるためには大量に使用する必要があり、また活性が経時劣化するため、定期的に触媒交換をする必要があるという問題があった。従って、従来のCu-Zn系触媒では、起動と停止が繰り返して行なわれる小型・可搬型の燃料電池システムには適用することが難しいものであった。

【0006】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、水素ガス中のCOを広い温度範囲で効率良く除去することができる水素ガス中のCO除去用触媒を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る水素ガス中のCO除去用触媒は、ジルコニア担体に、少なくとも白金を担持させて成ることを特徴とするものである。

【0008】

また請求項2の発明は、上記請求項1において、上記白金の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とするものである。

【0009】

また請求項3の発明は、ジルコニア担体に上記白金の他に、レニウムを担持させて成ることを特徴とするものである。

【0010】

また請求項4の発明は、上記レニウムの担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とするものである。

【0011】

また請求項5の発明は、ジルコニア担体に白金の他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジウム、マグネシウム、モリブデン、ランタンから選ばれる少なくとも一種の金属を担持させて成ることを特徴とするものである。

【0012】

また請求項6の発明は、上記請求項5の金属の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

本発明において触媒担体としてジルコニア担体を用いるものであり、ジルコニア担体は例えば出発原料である水酸化ジルコニウム水和物を焼成することによって調製することができる。

【0015】

このジルコニア担体に白金を担持させるにあたっては、ジルコニア担体に白金の塩の水溶液を加え、これを攪拌しながら蒸発乾固させ、得られた乾固形物を加熱して乾燥し、この乾燥物を粉砕した後に焼成することによって行なうことができる。そしてこれをプレスしてペレット状にし、得られたペレットを0.5～1.0mmの粒径に粉砕することによって、ジルコニア担体に白金を担持させたCO除去用触媒として使用することができるものである。

【0016】

ここで、CO除去用触媒において、白金の担持量は、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%の範囲が好ましい。白金の担持量が0.1重量%未満の場合は、水性ガスシフト反応によってH₂中のCOをCO₂に転化させて除去する際の触媒活性を十分に得ることが困難であり、また白金の担持量が10重量%を超えても触媒活性はそれ以上向上せず、コスト的に不利になる。

【0017】

ジルコニア担体には白金の他に他の金属を担持させてCO除去用触媒を得ることもできる。この他の金属としては、レニウムや、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジム、マグネシウム、モリブデン、ランタンを用いることができるものであり、これらの中から一種あるいは二種以上を選んでジルコニア担体に担持させることができる。

【0018】

白金の他に上記の金属をジルコニア担体に担持させたCO除去用触媒を調製するにあたっては、金属としてイットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジム、マグネシウム、モリブデン、ランタンを用いる場合には、塩化白金酸水溶液と共にこれらの金属の塩の水溶液を加え、これを攪拌しながら蒸発乾固させ、得られた乾固形物を加熱して乾燥し、この乾燥物を粉砕した後に焼成することによって、行なうことができる。そしてこれをプレスしてペレット状にし、得られたペレットを0.5～1.0mmの粒径に粉砕することによって、ジルコニア担体に白金とこれらの金属を担持

させたCO除去用触媒として使用することができるものである。

【0019】

また白金の他に金属としてレニウムをジルコニア担体に担持させたCO除去用触媒を調製する場合には、まずレニウムの塩の水溶液をジルコニア担体に加え、これを攪拌しながら蒸発乾固させ、得られた乾固形物を加熱して乾燥し、この乾燥物を粉砕した後に焼成することによって、レニウムをジルコニア担体に担持させる。このようにしてレニウムをジルコニア担体に担持させた後、上記と同様にして白金をジルコニア担体に担持させることによって、白金とレニウムをジルコニア担体に担持させたCO除去用触媒を得ることができるものである。

【0020】

白金の他に上記の各金属をジルコニア担体に担持させることによって、CO除去の触媒活性を高めることができると共に、 H_2 中のCOを CO_2 に転化させて除去する際に、COが H_2 と反応してメタン化するメタネーション反応が起こることを防止することができるものである。特に上記金属としてレニウムを用いることによって、CO除去の触媒活性を高める効果を高く得ることができる。ここで、CO除去用触媒において、上記の金属の担持量は、ジルコニア担体重量に対して、金属に換算して0.1～10重量%の範囲が好ましい。上記の金属の担持量が0.1重量%未満の場合は、メタネーション反応を防止する効果を十分に得ることが難しく、また上記の金属の担持量が10重量%を超えてもメタネーション反応を防止する効果はそれ以上向上せず、コスト的に不利になる。

【0021】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0022】

(実施例1～5)

水酸化ジルコニウムn水和物（三津和化学薬品株式会社製）を、焼成炉を用いて、60ミリリットル／分の空気気流中で500℃まで1時間昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理することによって、酸化ジルコニウムにし、これをジルコニア担体とした。

【0023】

上記のようにして得られたジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。ここに塩化白金酸六水和物（ナカライテスク株式会社製）の水溶液を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落とし、1時間蒸発乾固させ、得られた乾固形物を約100℃で15時間以上乾燥させた。乾燥物をメノウ乳鉢で粉末状に砕いた後、焼成炉を用いて、60mリットル/minの空気気流中で500℃まで1時間昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理した。次に、手動式油圧圧縮機を用いて約3600kg/cm²の圧力で10秒間プレスし、得られたペレットを0.5～1.0mmの粒径に粉砕して、ジルコニア担体に白金を担持させたCO除去用触媒を得た。

【0024】

ここで、塩化白金酸水溶液の添加量を調整することによって、白金の担持量が表1のようになる実施例1～5のCO除去用触媒を調製した。

【0025】

【表1】

	白金担持量
実施例1	0.5重量%
実施例2	1.0重量%
実施例3	3.0重量%
実施例4	5.0重量%
実施例5	8.0重量%

【0026】

上記の実施例1～5のCO除去用触媒について、CO除去性能を評価した。評価実験は次のようにして行なった。まずCO除去用触媒0.7ミリリットルを反応管に充填し、水素を流しながら500℃まで1時間で昇温し、その後1時間同温度を保持して還元処理を行なった。次にヘリウムを流しながら1時間で200℃まで降温した後、ヘリウムの供給を止め、H₂OとCOをH₂O/CO=1.3

のモル比で混合したCO含有ガスを3650SV [1/h] (CO基準) の条件で供給し、反応温度200℃でCO除去反応の実験を開始した。反応が安定した後、反応管の入り口と出口の試料を採取してガスクロマトグラフィ (熱伝導度検出器) によって分析し、COがCO₂に転化されるCO転化率を求めた。また、反応温度を250℃、300℃、350℃に昇温させ、同様に反応が安定した後の試料を採取して分析し、CO転化率を求めた。

【0027】

尚、比較例として、Cu/ZnO触媒 (日揮化学株式会社製「N211」) を用い、300℃で還元処理をするようにした他は、同様にしてCO除去の実験を行なった。

【0028】

結果を図1に示す。図1の結果にみられるように、各実施例のPt/ZrO₂触媒は比較例のCu/ZnO触媒よりも活性が高いことが確認される。

【0029】

次に、触媒の活性経時変化を測定した。実験は実施例3、実施例4、比較例の触媒について行なった。まず上記の還元処理を行なった後、ヘリウムを流しながら1時間で250℃まで降温させ、ヘリウムを止めて上記と同様にしてCO含有ガスを供給し、反応が安定した後、30分毎に反応管の入り口と出口の試料を採取してガスクロマトグラフィによって分析し、CO転化率を求めた。

【0030】

結果を図2に示す。図2の結果にみられるように、比較例のCu/ZnO触媒は実験開始直後より活性が徐々に劣化しているのに対して、実施例3、4のPt/ZrO₂触媒の活性は劣化しないことが確認される。

【0031】

(実施例6)

上記の (実施例1～5) で調製したジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。ここに塩化白金酸六水和物 (ナカライテスク株式会社製) の水溶液と硝酸ランタン六水和物 (和光純薬工業株式会社製) の水溶液を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上

で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落とし、1時間蒸発乾固させ、得られた乾固形物を約100℃で15時間以上乾燥させた。乾燥物をメノウ乳鉢で粉末状に砕いた後、焼成炉を用いて、60 m リットル/minの空気気流中で500℃まで1時間昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理することによって、ジルコニア担体に白金を3.0重量%の担持量で、ランタンを5.0重量%の担持量でそれぞれ担持させた。次に、手動式油圧圧縮機を用いて約3600 kg/cm²の圧力で10秒間プレスし、得られたペレットを0.5~1.0 mmの粒径に粉砕して、ジルコニア担体に白金とランタンを担持させたCO除去用触媒を得た。

【0032】

(実施例7~16)

硝酸ランタン六水和物の代わりに表2の担持金属原料を用い、上記(実施例6)と同様にして、白金の他に表3に示す他の金属をジルコニア担体に担持させたCO除去用触媒を得た。

【0033】

【表2】

実施例6	硝酸ランタン六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例7	硝酸プラセオジウム(Ⅲ)六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例8	硝酸イットリウムn水和物	和光純薬工業株式会社
実施例9	硝酸ネオジウム(Ⅲ)六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例10	硝酸カルシウム四水和物	和光純薬工業株式会社
実施例11	硝酸サマリウム六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例12	硝酸クロム(Ⅲ)九水和物	ナカライテスク株式会社
実施例13	硝酸セリウム(Ⅲ)六水和物	ナカライテスク株式会社
実施例14	硝酸マグネシウム六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例15	パラタングステン酸アンモニウム五水和物	ナカライテスク株式会社
実施例16	モリブデン酸アンモニウム四水和物	株式会社高純度研究所
実施例17	過レニウム酸アンモニウム	三津和化学薬品株式会社

【0034】

【表3】

	白金担持量(wt%)	担持金属	担持量(wt%)
実施例6	3.0	ランタン	5.0
実施例7	3.0	プラセオジウム	5.0
実施例8	3.0	イットリウム	5.0
実施例9	3.0	ネオジウム	5.0
実施例10	3.0	カルシウム	5.0
実施例11	3.0	サマリウム	5.0
実施例12	3.0	クロム	5.0
実施例13	3.0	セリウム	5.0
実施例14	3.0	マグネシウム	5.0
実施例15	3.0	タングステン	5.0
実施例16	3.0	モリブデン	5.0
実施例17	3.0	レニウム	1.0
実施例18	3.0	レニウム	3.0

【0035】

上記のようにして得た実施例6～16及び実施例3の触媒について、上記と同様にしてCO除去の実験を行なった。結果を図3に示す。図3は反応温度350℃でCOをCO₂に転化させて除去するにあたって、COがCH₄へ転化されずCO₂に転化される率である反応選択率を示すものであり、実施例6～16の触媒は、白金のみを担持する実施例3のものよりも反応選択率が高いことが確認される。

【0036】

(実施例17)

上記の(実施例1～5)で調製したジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。ここに過レニウム酸アンモニウム(三津和化学薬品株式会社製)の水溶液を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落とし、約100℃で15時間以上乾燥させ、ジルコ

ニア担体にレニウムを担持させた。次に、このレニウムを担持させたジルコニア担体を用い、上記の（実施例 1～5）と同様にして白金を担持させ、白金を 3.0 重量%の担持量で、レニウムを 1.0 重量%の担持量でジルコニア担体にそれぞれ担持させた CO 除去用触媒を得た。

【 0 0 3 7 】

（実施例 1 8）

過レニウム酸アンモニウム（三津和化学薬品株式会社製）の水溶液の添加量を調整するようにした他は上記実施例（実施例 1 7）と同様にして、白金を 3.0 重量%の担持量で、レニウムを 3.0 重量%の担持量でジルコニア担体にそれぞれ担持させた CO 除去用触媒を得た。

【 0 0 3 8 】

上記のようにして得た実施例 1 7, 1 8 及び実施例 3、比較例の触媒について、上記と同様にして CO 除去の実験を行なった。結果を図 4 に示す。図 4 にみられるように、実施例 1 7, 1 8 の触媒は高い活性を有し、特に 2 5 0℃以下の低温で高活性であることが確認される。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

上記のように本発明の請求項 1 に係る水素ガス中の CO 除去用触媒は、ジルコニア担体に、少なくとも白金を担持させて成ることを特徴とするものであり、水素ガス中の CO を広い温度範囲で効率良く除去することができ、起動・停止を繰り返す小型で可搬型の燃料電池発電システムに容易に適用することができるものである。

【 0 0 4 0 】

また請求項 2 の発明は、上記請求項 1 において、白金の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10 重量%であることを特徴とするものであり、白金による CO 除去の触媒活性を有効に得ることがきるものである。

【 0 0 4 1 】

また請求項 3 の発明は、ジルコニア担体に上記白金の他に、レニウムを担持させて成ることを特徴とするものであり、CO 除去の触媒活性を高めることができ

ると共に、メタネーション反応が起こることを防止することができるものである。

【0042】

また請求項4の発明は、上記レニウムの担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とするものであり、メタネーション反応を防ぐ効果を有効に得ることができるものである。

【0043】

また請求項5の発明は、ジルコニア担体に白金の他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジウム、マグネシウム、モリブデン、ランタンから選ばれる少なくとも一種の金属を担持させて成ることを特徴とするものであり、CO除去の触媒活性を高めることができると共に、メタネーション反応が起こることを防止することができるものである。

【0044】

また請求項6の発明は、上記請求項5の金属の担持量が、ジルコニア担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とするものであり、メタネーション反応を防ぐ効果を有効に得ることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1～5及び比較例における反応温度とCO転化率の関係を示すグラフである。

【図2】

実施例3、4及び比較例における反応時間とCO転化率の関係を示すグラフである。

【図3】

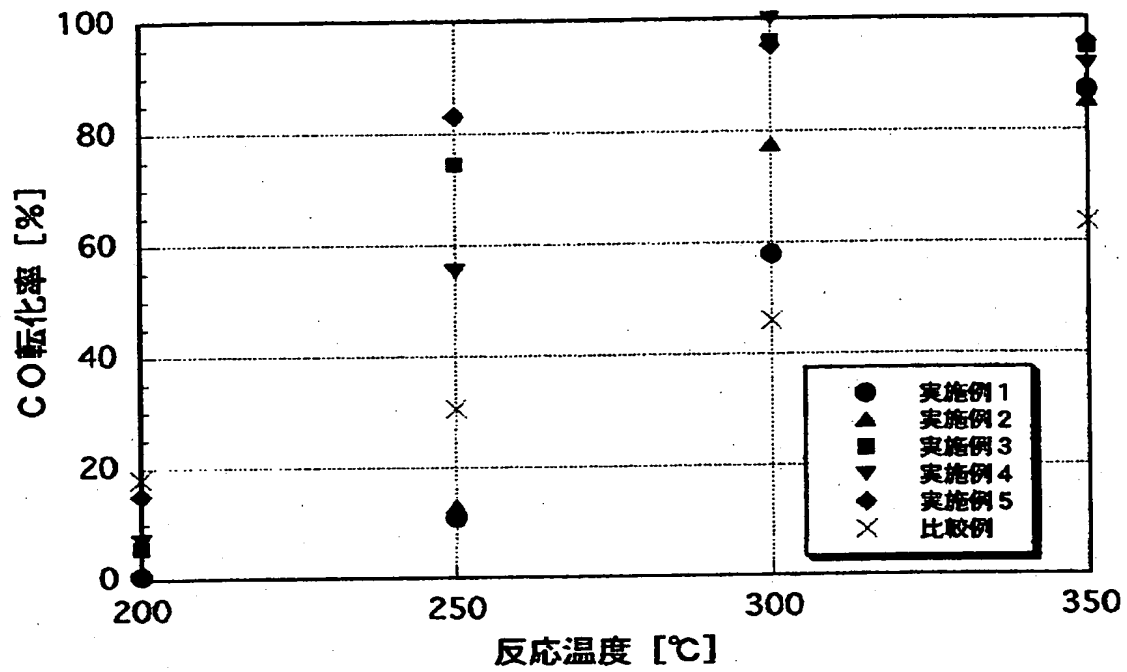
実施例3及び実施例6～16における反応選択率を示すグラフである。

【図4】

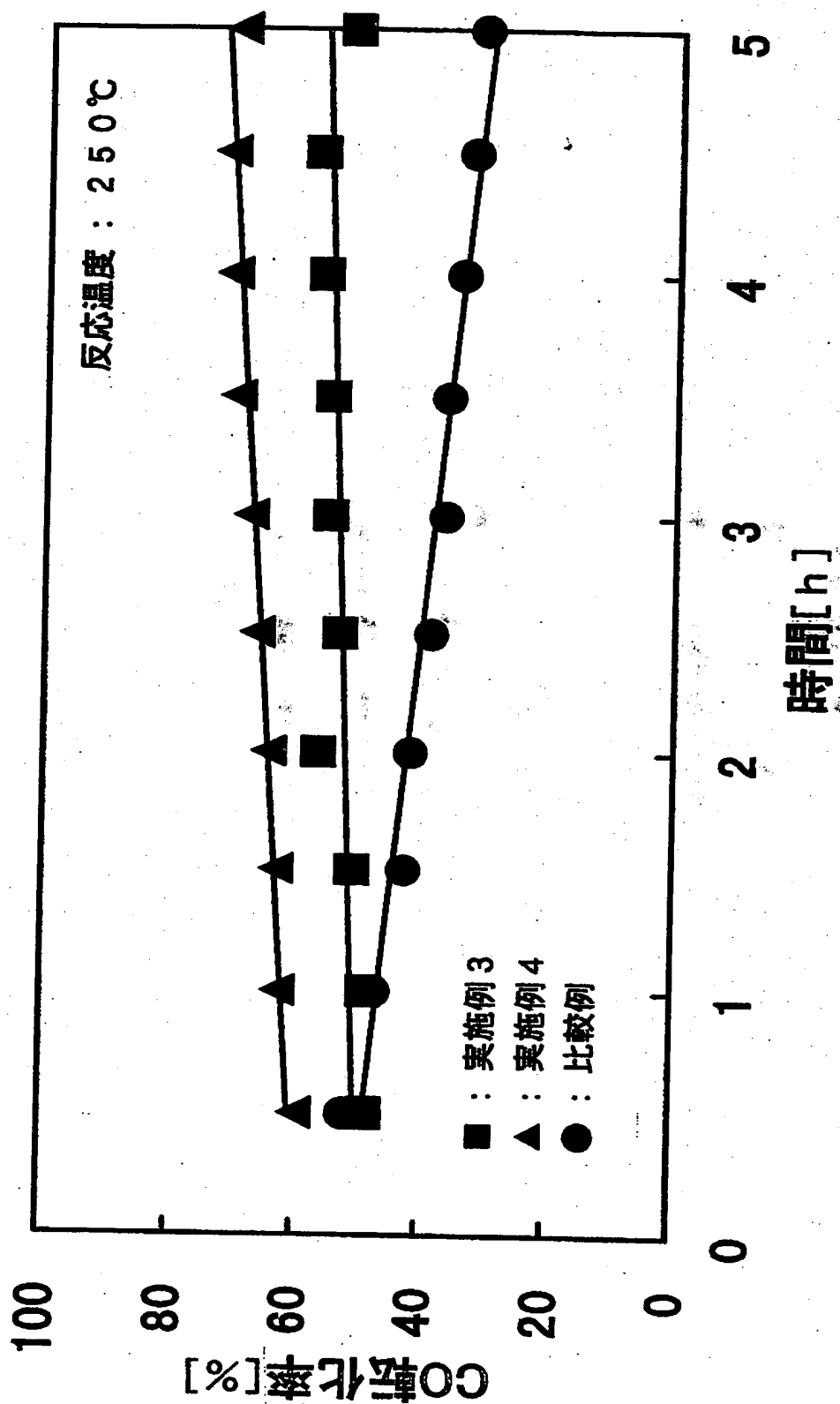
実施例3、17、18及び比較例における反応温度とCO転化率の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

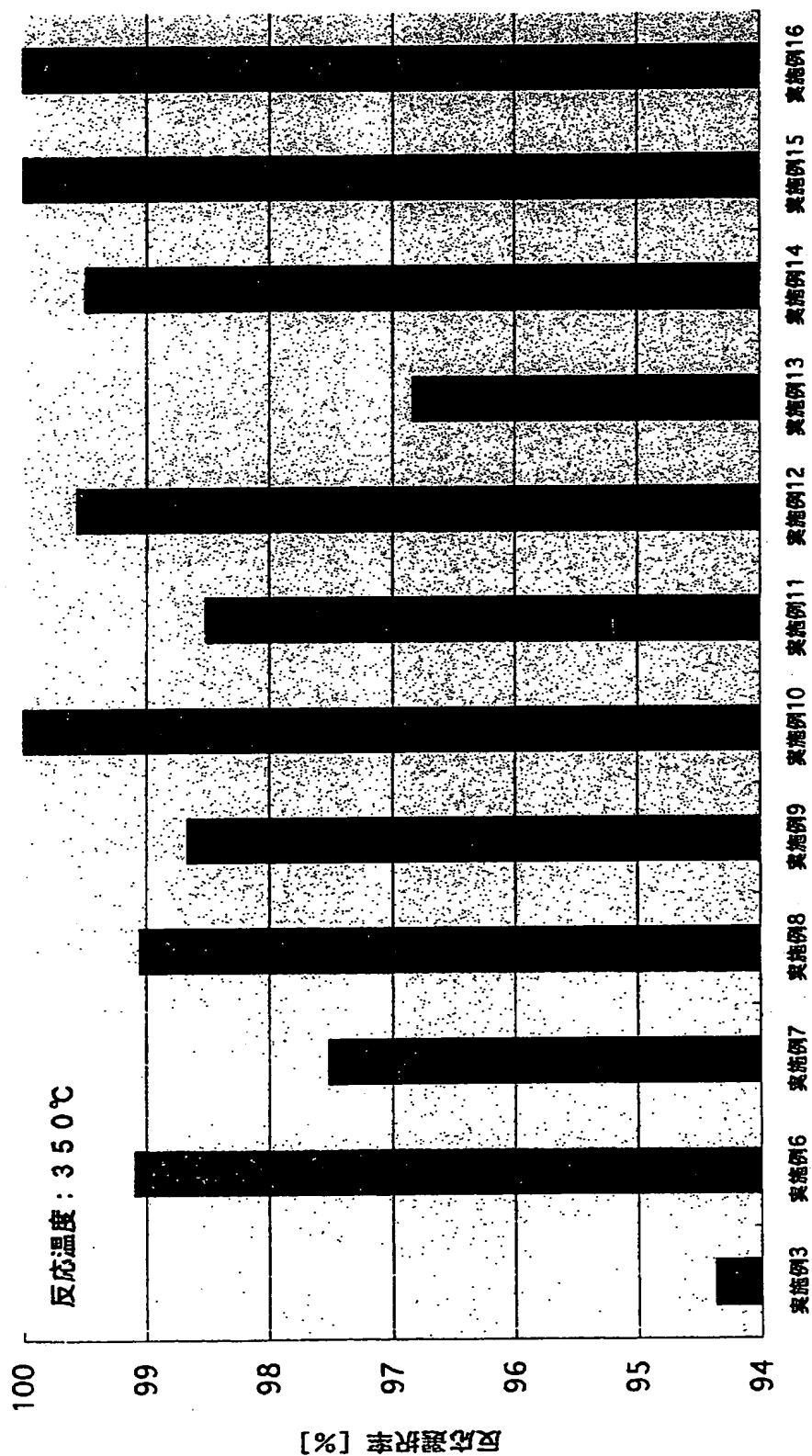
【図 1】



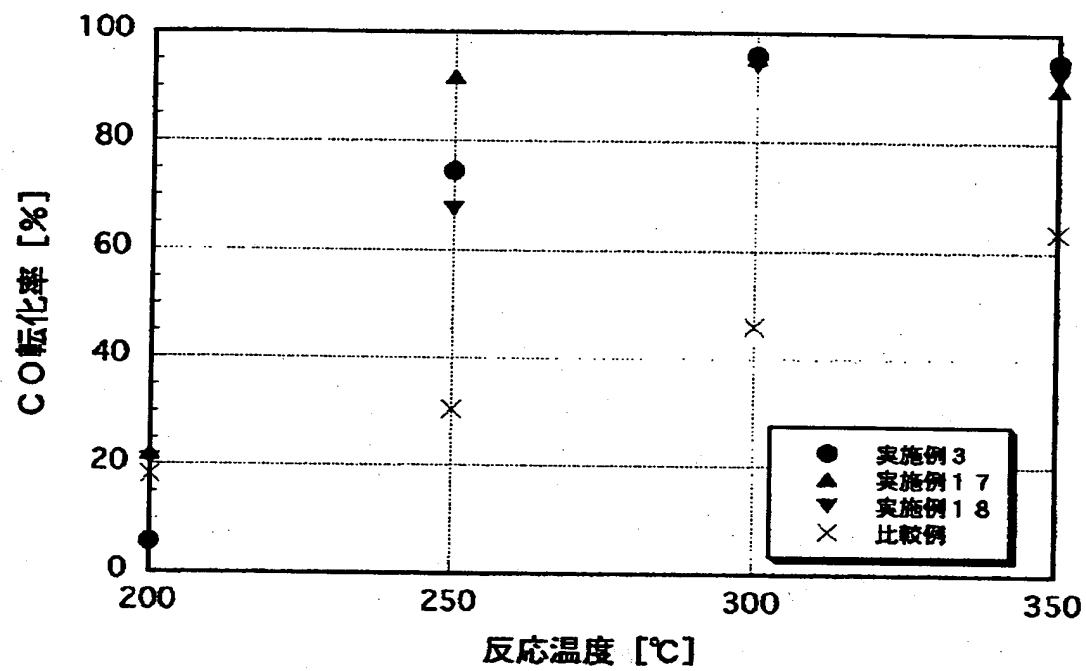
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素ガス中のCOを広い温度範囲で効率良く除去することができる水素ガス中のCO除去用触媒を提供する。

【解決手段】 ジルコニア担体に、少なくとも白金を担持させてCO除去用触媒を調製する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005832]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地
氏 名 松下電工株式会社